

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/05573
G01N 27/407		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Februar 2000 (03.02.00)

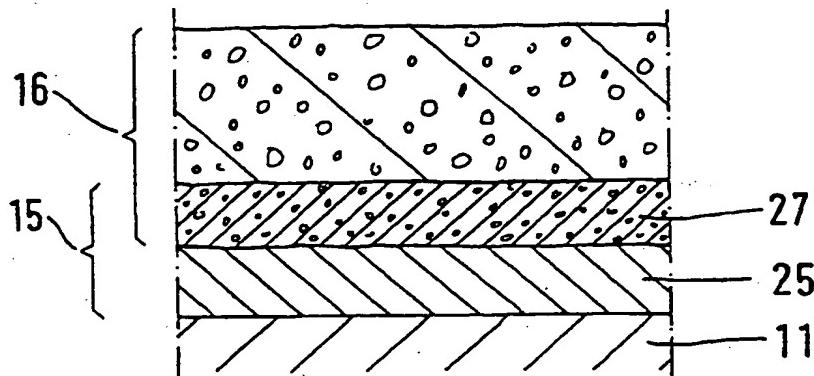
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/DE99/01727	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum:	12. Juni 1999 (12.06.99)	
(30) Prioritätsdaten:	198 33 087.1 23. Juli 1998 (23.07.98)	DE
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):	ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 20, D-70442 Stuttgart (DE).	
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):	SCHNEIDER, Jens, Stefan [DE/US]; P.O. Box 2867, Anderson, SC 29622 (US). NEUMANN, Harald [DE/DE]; Lehmenstrasse 29/1, D-71665 Vaihingen (DE). RIEGEL, Johann [DE/DE]; Eichenweg 27, D-74321 Bietigheim-Bissingen (DE). STANGLMEIER, Frank [DE/DE]; Ellen-Key-Weg 8, D-71696 Moeglingen (DE). SCHUMANN, Bernd [DE/DE]; Daimlerstrasse 23, D-71277 Rutesheim (DE).	

(54) Title: GAS SENSOR AND CORRESPONDING PRODUCTION METHOD

(54) Bezeichnung: GASSENSOR UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

## (57) Abstract

The invention concerns a gas sensor and a method for the production thereof. The gas sensor includes a solid electrolyte (11) with at least one measuring electrode (15) and a porous coating layer (16). The measuring electrode (15) comprises an electrically conductive base layer (25) and an additional layer (27), wherein the additional layer (27) is galvanically deposited adjacent to the base layer (25) in the pores of the porous coating layer (16). For galvanic deposition of the additional layer (27), a base body (10) sintered with the base layer (25) and the coating layer (16) is dipped into a galvanic bath and the base layer (25) is connected as the cathode.



## (57) Zusammenfassung

Es wird ein Gassensor sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung vorgeschlagen. Der Gassensor weist einen Festelektrolyten (11) mit mindestens einer Meßelektrode (15) und einer porösen Deckschicht (16) auf. Die Meßelektrode (15) ist mit einer elektrisch leitenden Basisschicht (25) und einer weiteren Schicht (27) ausgeführt, wobei die weitere Schicht (27) benachbart zur Basisschicht (25) in den Poren der porösen Deckschicht (16) galvanisch abgeschieden ist. Zum galvanischen Abscheiden der weiteren Schicht (27) wird ein mit der Basisschicht (25) und der Deckschicht (16) gesinterter Basiskörper (10) in ein Galvanikbad getaucht und die Basisschicht (25) als Kathode geschaltet.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Gassensor und Verfahren zu dessen Herstellung

10

## Stand der Technik

Die Erfindung bezieht sich auf einen Gassensor nach dem  
15 Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie auf ein Verfahren zur Her-  
stellung des Gassensors.

Aus der DE-OS 23 04 464 ist ein Meßfühler bekannt, bei dem  
eine die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht  
20 katalysierende Elektrode aus Gold oder Silber vorgesehen  
ist, die mit einer die Gleichgewichtseinstellung des Meßga-  
ses katalysierenden Elektrode aus Platin zusammenwirkt. Die  
katalytisch inaktiven Elektrodenmaterialien bewirken, daß an  
der Elektrode zwischen dem Sauerstoff und den oxidierbaren  
25 bzw. reduzierbaren Gaskomponenten eine Konkurrenzreaktion  
stattfindet. Dadurch wird selbst bei eingeregelten hohen  
Lambda-Werten der im Meßgas mitgeführte freie Sauerstoff mit  
beispielsweise C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> oder CO kaum umgesetzt, so daß sowohl  
freier Sauerstoff wie auch C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> bzw. CO die Drei-Phasen-  
30 Grenze an der katalytisch inaktiven Elektrode erreichen (Un-  
gleichgewichtszustand).

Aus der EP 466 020 A ist ein Gassensor mit einer Meßelektro-  
de und einer Referenzelektrode bekannt, die auf einem Fest-

elektrolyten aufgebracht sind. Zur Ausbildung einer Mischpotentialelektrode besteht die Meßelektrode aus einer Platinverbindung oder einer ternären Legierung aus Platin, Gold, Nickel, Kupfer, Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Titan.

5 Die Materialien können dabei auch als Mehrfachlagen auf dem Festelektrolyten aufgebracht werden, wobei der Legierungsschritt nach dem Aufbringen der Materialien erfolgt.

Aus der US-PS 4 199 425 ist ferner ein Gassensor bekannt, 10 bei dem eine Elektrode aus Platin vorgesehen ist, die mit einer porösen Deckschicht bedeckt ist. In den Poren der Deckschicht ist ein weiteres katalytisches Material, Rhodium, durch Imprägnieren eingebracht. Das Rhodium hat die Aufgabe den Gassensor neben der Sauerstoffempfindlichkeit auch empfindlich gegenüber  $\text{NO}_x$  auszubilden. Das Rhodium legt sich 15 dabei in die Wände der Poren der gesamten Deckschicht, so daß keine gezielte Schichtdicke in der porösen Deckschicht ausbildbar ist.

## 20 Vorteile der Erfindung

Der erfindungsgemäße Gassensor mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 hat den Vorteil, daß ein gesinterter Sensorelement-Basiskörper verwendet werden kann, wobei lediglich durch einen zusätzlichen Abscheidungsschritt die weitere Schicht nach dem Sintern integriert wird. Dadurch ist die äußere Elektrode des Sensorelement-Basiskörpers nach dem Sintern modifizierbar. Als Sensorelement-Basiskörper ist beispielsweise das Sensorelement einer Lambda-Sonde vom Nernst-Typ verwendbar, wobei durch die Modifizierung der äußeren Elektrode diese zu einer Mischpotentialelektrode umformiert wird. Vorteilhaft ist ferner, daß für die weiteren Schichten Materialien verwendet werden können, die sonst der hohen Sintertemperatur nicht standhalten würden. Ein weiterer Vorteil besteht ferner darin, daß das unmittelbar be-

nachbart zur elektrisch leitenden Basisschicht angeordnete weitere Schichtsystem die Poren der porösen Deckschicht nicht vollständig ausfüllt. Dadurch bleibt die Schutzwirkung der porösen Deckschicht sowie ein ausreichender Gaszutritt zur Drei-Phasen-Grenze erhalten. Das Material der weiteren Schicht wird dabei genutzt, um die Funktionseigenschaften der Elektrode des Gassensors gezielt zu modifizieren. Die Modifikation kann dabei zur Einstellung der spezifischen Gasselektivität und/oder der Regellage des Sensors dienen.

Mit den in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Gassensors und des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich. Ein besonders vorteilhaft für Mischpotentiale ausgebildeter Sensor wird erreicht, wenn nach der Abscheidung der weiteren Schicht das Schichtsystem einer thermischen Nachbehandlung unterzogen wird. Beispielsweise hat sich für eine Pt/Au-Elektrode ein Temperaturbereich von  $1200\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  als günstig herausgestellt. Bei dieser Temperatur diffundieren die Metallatome der weiteren Schicht in das Metall der benachbarten Basisschicht ein. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß als elektrisch leitende Basisschicht eine Cermet-Schicht verwendet wird, die aufgrund ihres keramischen Anteils beim Sintern des keramischen Körpers eine feste Verbindung mit dem Festelektrolyten eingeht. Durch die Ausbildung mehrerer weiterer Schichten und durch eine entsprechende Materialwahl der Schichten ist es außerdem möglich, neben der Einstellung der Selektivität die katalytische Aktivität der Elektrode noch gezielter zu modifizieren.

## Zeichnung

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen Figur 1 einen Schnitt durch einen erfin-

dungsgemäßen Gassensor, Figur 2 eine vergrößerte Schnittdarstellung eines ersten Ausführungsbeispiels einer Elektrode des erfindungsgemäßen Gassensors und Figur 3 eine vergrößerte Schnittdarstellung eines zweiten Ausführungsbeispiels einer Elektrode des erfindungsgemäßen Gassensors.

5

### Ausführungsbeispiele

In Figur 1 ist ein Gassensor mit einem Sensorelement-Basiskörper 10 dargestellt, der einen Aufbau besitzt, wie er für Sauerstoffsensoren vom Nernst-Typ (Lambda-Sonden) Verwendung findet. Der Basiskörper 10 ist beispielsweise aus mehreren keramischen Festelekrolyt-Folien 11, 12, 13 aufgebaut, die beispielsweise aus mit  $Y_2O_3$  stabilisiertem  $ZrO_2$  bestehen. Auf der äußeren Großfläche der ersten Folie 11 ist eine äußere Meßelektrode 15 mit einer darüberliegenden porösen Deckschicht 16 angeordnet. Die Deckschicht 16 besteht beispielsweise aus porösem  $ZrO_2$  oder  $Al_2O_3$ . In die zweite Folie 12 ist ein Referenzkanal 17 eingebracht, der mit einer Referenzatmosphäre, beispielsweise Luft, in Verbindung steht. Im Referenzkanal 17 ist eine auf der ersten Folie 11 angeordnete und der Meßelektrode 15 zugewandte Referenzelektrode 18 angeordnet. In den Basiskörper 10 ist ferner eine Heizeinrichtung 22 integriert, wobei auf die dritten Folie 13 elektrische Isolationsschichten 21 aufgebracht sind, in denen die Heizeinrichtung 22 eingebettet ist. Die Heizeinrichtung 22 wird als elektrische Widerstandsheizung betrieben.

Gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel besitzt die Meßelektrode 15 den in Figur 2 dargestellten Schichtaufbau. Danach befindet sich auf der Folie 11 des Basiskörpers 10 eine elektrisch leitende Basisschicht 25 aus beispielsweise einem Pt-Cermet. Auf der Basisschicht 25 liegt die Deckschicht 16. In den Poren der Deckschicht 16 ist gemäß Figur 2 benachbart

35

zur Basisschicht 25 auf dieser eine weitere Schicht 27 ausgebildet. Diese Schicht 27 hat unmittelbaren Kontakt mit der Basisschicht 25. Die Basisschicht 25 und die weitere Schicht 27 bilden die Meßelektrode 15. Auf die Herstellung 5 der Schicht 27 wird später eingegangen.

Die Schicht 27 kann dabei aus einem Material bestehen, das die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches an der Elektrodenoberfläche inhibiert bzw. hemmt. Derartige Materialien 10 sind beispielsweise Edelmetalle (Gold, Rhodium, Iridium), Halbedelmetalle (Palladium, Silber), Basismetalle (Kupfer, Wismut, Nickel, Chrom) oder ein Gemisch dieser Metalle. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel gemäß Figur 2 besteht die weitere Schicht 27 aus Gold. Dadurch wird die Meßelektrode 15 des Sensors in Figur 1 zu einer Mischpotentialelektrode 15 umformiert, die selektiv auf Kohlenwasserstoffe (HC) ist.

Mischpotentialelektroden sind Elektroden, die die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht oder nicht vollständig zu katalysieren vermögen. Dabei bildet die Meßelektrode 15 zusammen mit der im Referenzkanal 17 angeordneten Referenzelektrode 18 aus beispielsweise Pt einen sogenannten Mischpotentialsensor. Das die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht oder nicht vollständig katalysierende Material 20 der Schicht 27 der Meßelektrode 15 bewirkt, daß an der Meßelektrode 15 zwischen dem Sauerstoff und den oxidierbaren Gaskomponenten eine Konkurrenzreaktion stattfindet. Dementsprechend wird das im Meßgas mitgeführte CO mit dem freier Sauerstoff kaum zu  $\text{CO}_2$  umgesetzt. Folglich gelangt 25 sowohl freier Sauerstoff wie auch CO an die Drei-Phasen-Grenze der Meßelektrode 15 und trägt dort zur Signalbildung bei. Zwischen der Meßelektrode 15 und der Referenzelektrode 18, an der mit der Referenzluft ein konstanter Sauerstoffpartialdruck anliegt, bildet sich ein Potentialunterschied 30 aus, der als EMK von einem Meßinstrument 30 abgegriffen wer-

den kann. Die EMK ist somit abhängig von den oxidierbaren Gaskomponenten. Durch eine entsprechende Materialwahl für die weitere Schicht 27 kann somit die Selektivität der Meßelektrode 15 gezielt auf eine Gasspezies eingestellt werden, so daß die Querempfindlichkeit zu anderen Gaskomponenten vermindert wird. Außerdem kann z. B. das Niedertemperaturverhalten eines Sauerstoffsensors durch eine Rh-Schicht auf einer Pt-Elektrode verbessert werden.

Ein zweites Ausführungsbeispiel eines Schichtsystems für die Meßelektrode 15 geht aus Figur 3 hervor. Dort ist über der Basisschicht 25 in den Poren der Deckschicht 16 die Schicht 27 und über der Schicht 27 eine zweite Schicht 28 und über der Schicht 28 eine dritte Schicht 29 ausgebildet. Die Schicht 27 besteht bei dem Ausführungsbeispiel gemäß Figur 3 beispielsweise aus Gold, die Schicht 28 beispielsweise aus Rhodium oder Iridium und die Schicht 29 aus Nickel oder Chrom. Dieses Aufführungsbeispiel zeigt, daß in einfacher Weise ein komplizierter, mehrlagiger Elektrodenaufbau realisierbar ist. Mit dem in Figur 3 dargestellten Schichtaufbau und/oder durch eine entsprechende Materialwahl für die Schichten 27, 28, 29 lassen sich z. B. die katalytischen Eigenschaften der Elektrode gezielt modifizieren.

Zur Herstellung des Sensors gemäß Figur 1 wird beispielsweise der beschriebene Sensorelement-Basiskörper 10 verwendet. Dazu werden die Folien 11, 12, 13 im grünen (ungesintert) Zustand mit den entsprechenden Funktionsschichten versehen. Die erste Folie 11 wird dabei auf der einen Großfläche mit einer Pt-Cermet-Paste zur Herstellung der Basisschicht 25 und auf der anderen Großfläche ebenfalls mit einer Pt-Cermet-Paste zur Herstellung der Referenzelektrode 18 bedruckt. Auf die Großfläche der Folie 11 wird über die Pt-Cermet-Paste der Basisschicht 25 die Deckschicht 16 durch beispielsweise Siebdrucken oder Aufpinseln aufgebracht. Das

Material der Deckschicht 16 enthält dabei Porenbildner, die beim späteren Sintern verdampfen bzw. verbrennen und dadurch die Poren ausbilden. Auf die Folie 13 werden in Siebdruckschritten die Isolationsschichten 21 und zwischen die Isolationsschichten 21 die Heizeinrichtung 22 gedruckt. Die so mit den Funktionsschichten bedruckten Folien 11 und 13 werden mit der Folie 12, in die vorher der Referenzkanal 17 eingestanzt wurde, zusammenlaminiert und bei einer Temperatur von beispielsweise 1400 °C gesintert.

10

Nach dem Sintern liegt der Basiskörper 10 vor, der dem Aufbau eines Sensorelements eines Sauerstoffsensor zur Bestimmung des Lambda-Wertes in Gasgemischen entspricht. Bei den vorliegenden Ausführungsbeispielen wird der im gesinterten Zustand vorliegende Basiskörper 10 mit einer Schicht 27 gemäß Figur 2 oder mit mehreren Schichten 27, 28, 29 gemäß Figur 3 versehen, wobei die Schicht 27 bzw. die Schichten 27, 28, 29 in Schichtebenen in den Poren der porösen Deckschicht 16 ausgebildet sind.

20

Die Herstellung der Schichten 27, 28, 29 erfolgt durch galvanisches Abscheiden. Dazu wird der keramische Körper in ein Galavanikbad gegeben. Die Basisschicht 25 wird als Kathode elektrisch geschaltet, wobei der am Sensorelement-Basiskörper 10 vorhandene Anschlußkontakt der Basisschicht 13 zur Kontaktierung genutzt wird. Als Anode wird beispielsweise in das Galvanikbad ein Metall getaucht, das dem Metall der jeweils abzuscheidenden Schicht 27, 28, 29 entspricht (galvanisches Verfahren mit Opferanode). Als Elektrolyte dienen beispielsweise wasserlösliche, ionische Salze der betreffenden Metalle, wie beispielsweise  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{IrCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{RhCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ .

Zur Herstellung eines Sensor zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen wird ein Schichtsystem gemäß Figur 2 gewählt, wo-

bei als weitere Schicht 27 eine Gold-Schicht auf der Basis-  
schicht 25 aus Pt-Cermet galvanisch abgeschieden wird. Dazu  
wird z. B. der gesinterte Basiskörper 10 in ein Galvanikbad  
mit einem HAuCl<sub>4</sub>-Elektrolyt gegeben, wobei eine Gold-Anode  
eingesetzt wird. Bei einer Stromstärke von 0,5 bis 2 mA und  
einer Stromdauer von 15 bis 50 Minuten wird auf der Pt-  
Cermet Basisschicht 25 die Schicht 27 aus Gold mit einer  
Schichtdicke von beispielsweise 1-5 µm abgeschieden. Die  
Schicht 27 bildet sich dabei in den Poren der Deckschicht 16  
aus. Nach dem Abscheiden der Schicht 27 wird der keramische  
Körper einer Temperbehandlung bei einer Temperatur von bei-  
spielsweise 1200° C unterzogen. Während des Temperiens bildet  
sich zwischen dem Pt der Basisschicht 25 und dem Gold der  
Schicht 27 eine Legierung aus, nämlich eine platinreiche  
15 Goldphase und eine goldreiche Platinphase. Dadurch wird die  
katalytisch Aktivität des Pt der Pt-Cermet-Basisschicht 25  
modifiziert und es entsteht als Meßelektrode 15 eine Misch-  
potentialelektrode, die selektiv gegenüber Kohlenwasserstof-  
fen ist.

20

Das Schichtsystem gemäß Figur 3 wird ebenfalls auf galvani-  
schem Wege hergestellt, wobei beim galvanischen Abscheiden  
nacheinander die entsprechenden Anodenmaterialien und/oder  
die entsprechende Galvanikbäder eingesetzt werden. Neben den  
25 in den Figuren 2 und 3 dargestellten und beschriebenen  
Schichtsystemen sind auch weitere Kombinationen und Schicht-  
systeme für Elektroden von Gassensoren denkbar, die in einer  
porösen Schicht auf eine elektrisch leitende Basisschicht  
abgeschieden werden.

30

5

10

**Ansprüche**

1. Gassensor mit einem Festelektrolyten, mit mindestens einer auf dem Festelektrolyten angeordneten Meßelektrode und

15 mit einer porösen Deckschicht, die über die Meßelektrode gelegt ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode (15) eine elektrisch leitende Basisschicht (25) und mindestens eine weitere Schicht (27, 28, 29) aufweist, wobei die weitere Schicht (27, 28, 29) benachbart zur Basisschicht (25) in den Poren der porösen Deckschicht (16) ausgebildet ist.

20  
2. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Schicht (27, 28, 29) mindestens ein Material enthält, das durch eine Legierungsbildung mit dem Material der Basisschicht (25) die Funktionseigenschaften der Basisschicht (25) modifiziert.

25  
3. Gassensor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Schicht (27, 28, 29) aus Edelmetallen, Halb-edelmetallen, Basismetallen oder aus einem Gemisch dieser Metalle besteht.

30  
35  
4. Gassensor nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere weitere Schichten (27, 28, 29) in beliebiger Reihenfolge auf die Basisschicht (25) aufgebracht sind.

5. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht (25) eine Cermet-Schicht ist.

5 6. Gassensor nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht (25) eine Pt-Cermet-Schicht ist.

10 7. Verfahren zur Herstellung eines Gassensors mit einer auf einem Festelektrolyten angeordneten elektrisch leitenden Ba-  
sisschicht und einer über der Basisschicht angeordneten po-  
rösen Deckschicht, wobei zumindest der Festelektrolyt und  
die Basisschicht zu einem keramischen Basiskörper gesintert  
werden, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Sintern durch  
die poröse Deckschicht hindurch auf der Basisschicht minde-  
15 stens eine weitere Schicht galvanisch abgeschieden wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Schicht kathodisch abgeschieden wird.

20 9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der gesinterte Basiskörper in ein Galvanikbad gegeben wird,  
daß die Basisschicht als Kathode unter Nutzung der beim Ba-  
siskörper bereits vorhandenen Anschlußkontakte geschaltet  
wird und daß als Anode ein Metall verwendet wird, das dem  
25 Material der weiteren Schicht entspricht.

30 10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem galvanischen Abscheiden der weiteren Schicht das Schichtsystem einer weiteren Wärmebehandlung unterzogen wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der weiteren Wärmebehandlung unterhalb der Sintertemperatur des keramischen Körpers liegt.

1 / 1

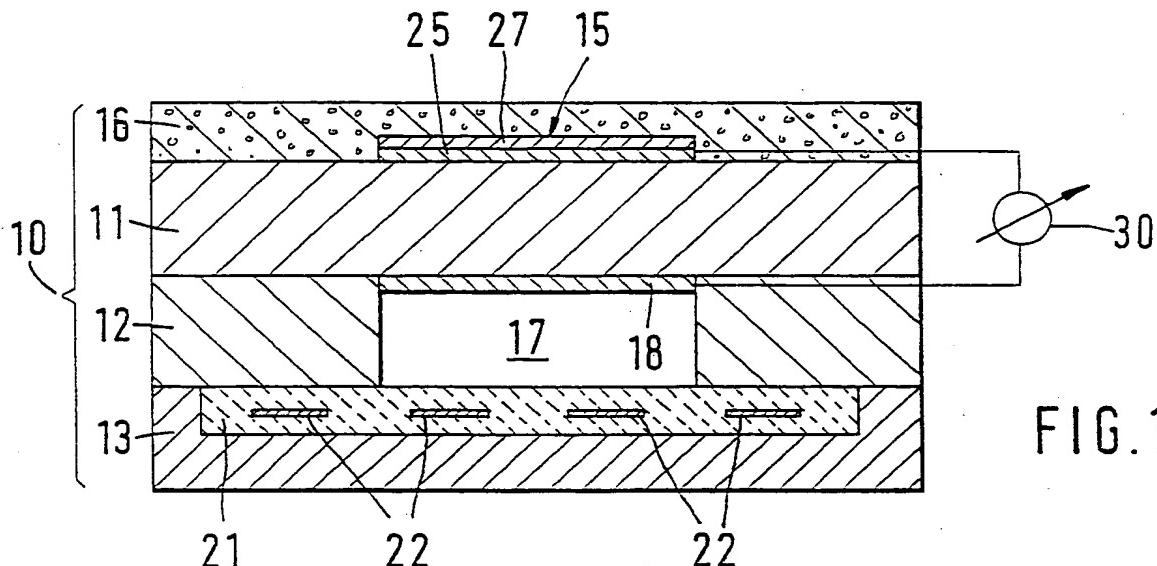


FIG. 1

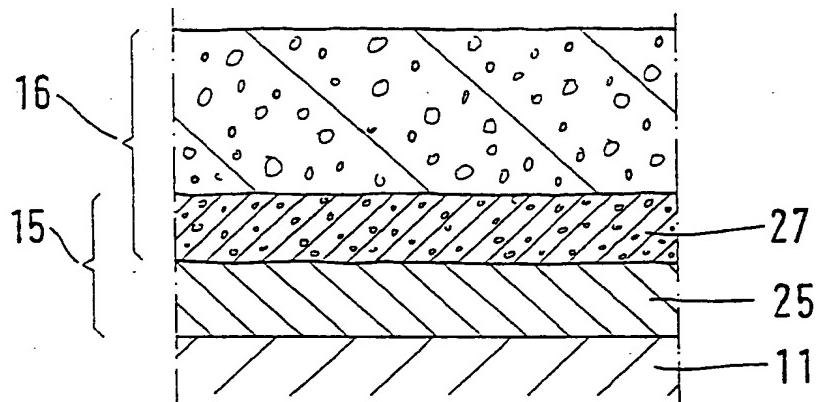


FIG. 2

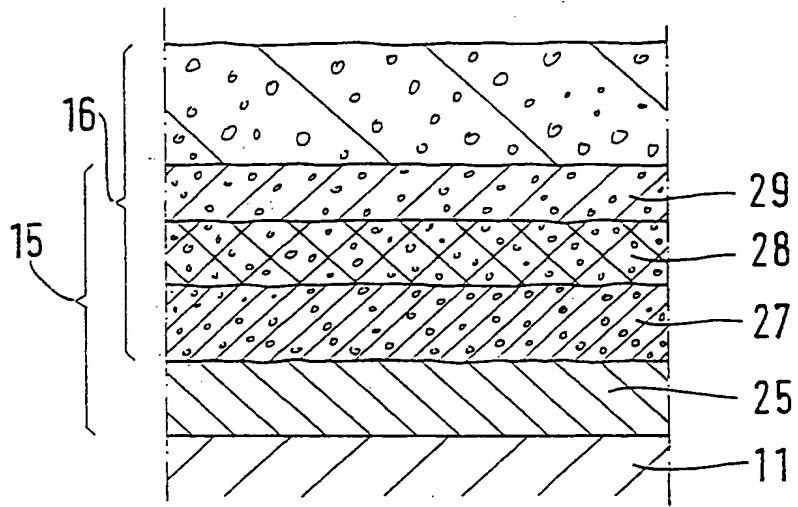


FIG. 3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/01727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 G01N27/407

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 372 425 A (NGK SPARK PLUG CO) 13 June 1990 (1990-06-13) abstract; claims 1,2; figure 1	1-6
A	---	7
Y	GB 2 066 478 A (NISSAN MOTOR) 8 July 1981 (1981-07-08) page 4, line 60 -page 5, line 12; figures 1,2	1-6
A	---	7
A	DE 40 04 172 A (NGK SPARK PLUG CO) 16 August 1990 (1990-08-16) page 5, line 4-8; figure 10 abstract	1
	---	
	-/-	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

17 November 1999

24/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brison, O

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

DE 99/01727

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 197 00 700 A (BOSCH GMBH ROBERT) 16 July 1998 (1998-07-16) the whole document ----	1,7
A	DE 44 08 504 A (BOSCH GMBH ROBERT) 21 September 1995 (1995-09-21) column 2, line 63 -column 4, line 34 ----	1
A	DE 41 00 106 C (R. BOSCH GMBH) 27 May 1992 (1992-05-27) claim 1 ----	1,7
A	DE 41 31 503 A (BOSCH GMBH ROBERT) 1 April 1993 (1993-04-01) claims 1,2; figures 1,2 ----	1,7
A	EP 0 331 050 A (JAPAN ELECTRONIC CONTROL SYST) 6 September 1989 (1989-09-06) column 10, line 19-34; figure 3 -----	1